

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

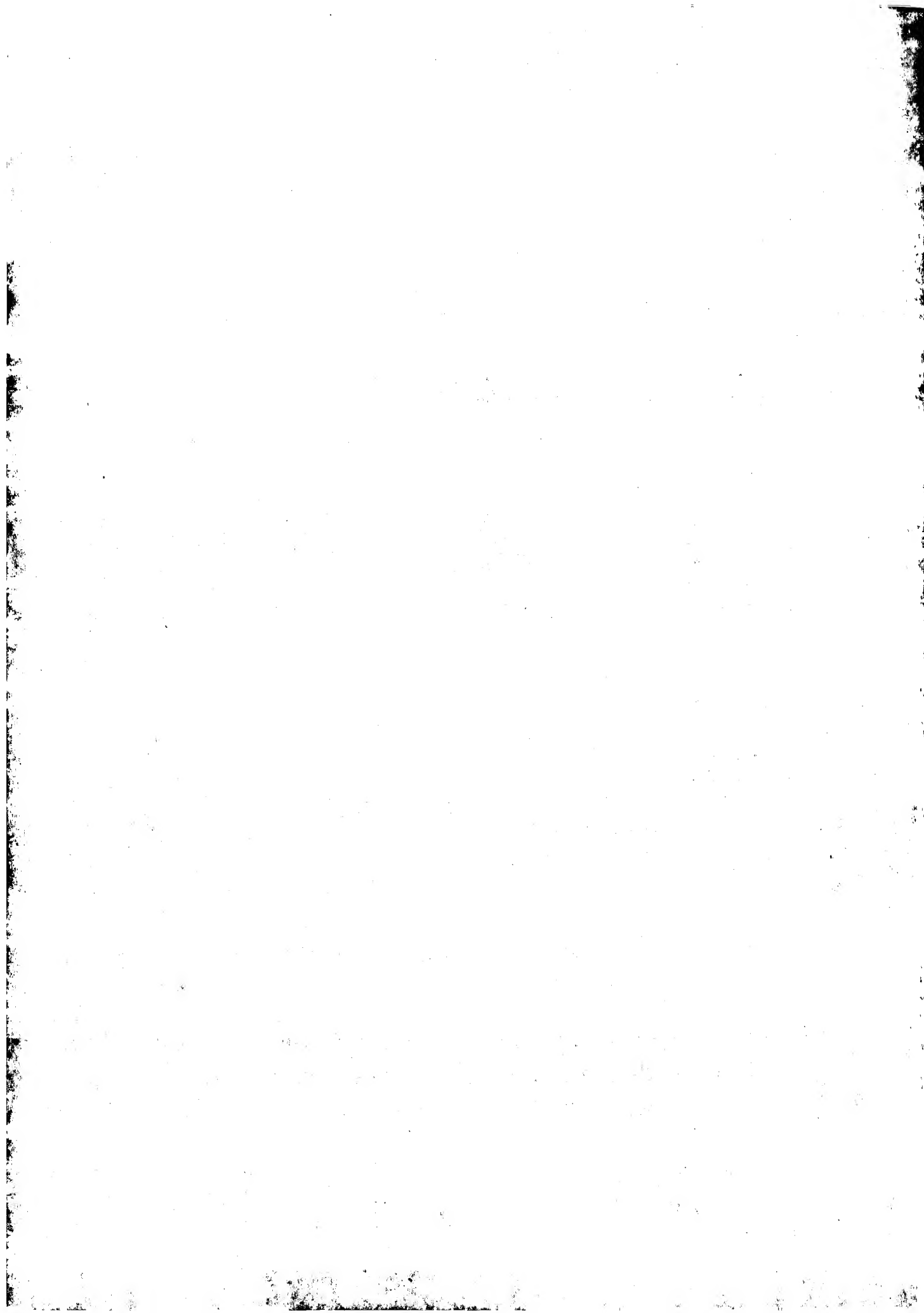
Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT/JP00/01469

09/674978  
10.04.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/01469

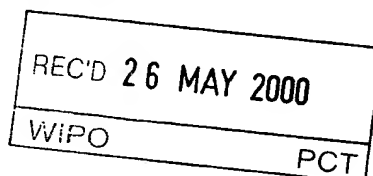
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月30日



出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第243118号

出 願 人

Applicant (s):

住友特殊金属株式会社

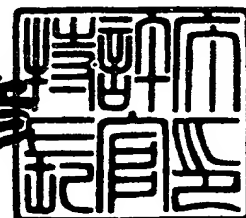
EKU

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3035042

【書類名】 特許願

【整理番号】 30P99044

【提出日】 平成11年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01L 35/14  
C01B 33/06

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
    属株式会社 山崎製作所内

    【氏名】 貞富 信裕

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
    属株式会社 山崎製作所内

    【氏名】 西郷 恒和

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金  
    属株式会社 山崎製作所内

    【氏名】 山下 治

【特許出願人】

    【識別番号】 000183417

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

    【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

---

    【識別番号】 100073900

    【住所又は居所】 東京都中央区銀座3丁目3番12号 銀座ビル

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 押田 良久

    【電話番号】 03-3561-0274

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055918

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710264

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料と熱電変換素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siに、Ge、C、Snのうち少なくとも1種を5～10原子%、SiをP型半導体またはN型半導体となすための添加元素のうち少なくとも1種を0.001原子%～20原子%含有し、多結晶Siの粒界部に前記Ge、C、Snの1種以上あるいはさらに添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。

【請求項2】 Siに、Ge、C、Snのうち少なくとも1種を5～10原子%、SiをP型半導体またはN型半導体となすための添加元素のうち少なくとも1種を0.001原子%～20原子%、3-5族化合物半導体または2-6族化合物半導体の1種以上を1～10原子%含有し、多結晶Siの粒界部に前記Ge、C、Snの1種以上あるいはさらに添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。

【請求項3】 キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ 、熱伝導率が $50 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下であるP型またはN型半導体からなる請求項1または請求項2に記載の熱電変換材料。

【請求項4】 Siに、Ge、C、Snのうち少なくとも1種を5～10原子%、SiをP型半導体またはN型半導体となすための添加元素のうち少なくとも1種を0.001原子%～20原子%含有し、多結晶Siの粒界部に前記Ge、C、Snの1種以上あるいはさらに添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する、p型Si半導体とn型Si半導体とをその一端側でPN接合を形成した熱電変換素子。

【請求項5】 Siに、Ge、C、Snのうち少なくとも1種を5～10原子%、SiをP型半導体またはN型半導体となすための添加元素のうち少なくとも1種を0.001原子%～20原子%、3-5族化合物半導体または2-6族化合物半導体の1種以上を1～10原子%含有し、多結晶Siの粒界部に前記Ge、C、Snの1種以上あるいはさらに添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する、p型Si半導体とn型Si半導体とをその一端側でPN接合を形成した熱電変換素子。

【請求項6】 キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ 、熱伝導率が $50 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下であるp型またはn型半導体からなる請求項4または請求項5に記載の熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、SiにGe,C,Snの1種以上と種々の添加元素を総量で30原子%以下含有させた新規な熱電変換材料に関し、Siが大半を占めるSiリッチ相の粒界に添加元素のリッチ相を分散させた組織となすことにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が $50\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以下と小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ないことを特徴とする多結晶Si基熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来技術】

Siに、Geを加えることにより熱伝導率を低下させることができ、性能指数が向上することは、J.P.Dismukesら(J.Appl.Phys.,35(1964)2899.)やN.Kh.Abriksovら(Sov.Phys. - Semicon.,2(1969)1468.)の報告で知られている。

【0003】

このSi-Geは、その状態図における液相線と固相線の幅の広い全律固溶であり、SiとGeが偏析し易いという問題があった。また、Geの原料コストが高いために汎用には至らなかったという現状があった。

【0004】

一方、発明者らは、先に生産性が良く品質が安定した安価な熱電変換材料として、例えば、Si半導体中のキャリアー濃度が $10^{17}\sim 10^{21}(\text{M/m}^3)$ になるようにP,B,Alなど種々の添加元素の単独又は複合添加とその添加量を調整することにより、ゼーベック係数が極めて大きく、熱電変換効率を著しく高めたSi系熱電変換材料を提案(W099/22410)した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このSi基材料は、種々の添加元素によって熱伝導率を下げる事が可能で、また従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系に比べ、所定のキャリアー濃度でゼーベック係数が同等あるいはそれ以上に高くなり、熱電変換材料として大きな性能指数

を示し高性能化できる。

【0006】

一般に、熱伝導率( $\kappa$ )はキャリアー(自由電子)による伝導( $\kappa_{el}$ )とフォノンによる伝導( $\kappa_{ph}$ )の和で与えられる。半導体領域(キャリアー濃度 $<10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ )ではフォノンによる伝導が支配的であるので、熱伝導率を低下させるためにはフォノンの散乱を大きくする必要がある。それにはSi中に不純物元素を添加することが有効である。

【0007】

しかし、Siに2,3族や5,6族元素または遷移金属元素、希土類元素を添加すると、Si中にキャリアーが発生する。熱電変換材料として有効なキャリアー濃度は $10^{17} \sim 10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ であり、その添加量には限界がある。一方、熱電変換材料の性能指数向上のためには、Si基材料の熱伝導率をさらに低下させる必要があった。

【0008】

この発明は、Si系熱電変換材料のゼーベック係数、電気伝導率を低下させることなく、材料の熱伝導率を大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できるSi基熱電変換材料並びに熱電変換素子の提供を目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、Si基熱電変換材料の熱伝導率の低減について、組成的に種々検討した結果、Siと同じ4族元素(Ge, C, Sn)ではキャリアーは発生せず、少量添加の場合はSiと置換されてダイヤモンド型結晶構造に入り、しかもSiと原子量が異なるためにフォノンの散乱が大きくなり、熱伝導率を大きく下げることができることに着目した。

【0010】

発明者らは、C, Ge, Snを添加することにより、Si基材料中のキャリアー濃度を変化させずに熱伝導率を大幅に低下させることができることを知見し、さらに検討した結果、上記の4族元素を添加すると、添加量が5原子%までは熱伝導率が急激に低下し、10原子%ではほとんど飽和するので、熱伝導率を下げるには添加量が5~10原子%が最適である。しかも、4族元素が多結晶Siの粒界部に析出した構

造を持つことが必要であることを知見した。

【0011】

すなわち、この発明は、Siに、Ge,C,Snのうち少なくとも1種を5～10原子%、Siをp型半導体またはn型半導体となすための添加元素のうち少なくとも1種を0.001原子%～20原子%、あるいはさらに3-5族化合物半導体または2-6族化合物半導体の1種以上を1～10原子%含有し、多結晶Siの粒界部に前記Ge,C,Snの1種以上あるいはさらに添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料である。

【0012】

この発明の熱電変換材料は、かかる構成により、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21}$  ( $M/m^3$ )で、熱伝導率が $50 W/m \cdot K$ 以下のP型またはN型半導体を得られる。従って、これよりp型Si半導体とn型Si半導体とをその一端側でPN接合を形成した熱電変換素子を製造することが可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】

この発明による熱電変換材料の特徴である結晶組織について説明すると、基本的に多結晶Siで、各結晶粒内は添加元素を含むがほとんどがSiであり、このSi結晶粒の粒界部にGe,C,Snの1種以上と添加元素が同時に析出した構造であって、これを便宜上、Siが80原子%以上を占めるSiリッチ相と、該Siリッチ相の粒界に前記Ge,C,Snの1種以上あるいはさらに添加元素の1種以上が半分以上を占める添加元素リッチ相が形成された組織という。

【0014】

発明者らは、高純度Si(10N)へのGe(4N)の添加量を種々変えてアーク溶解により $Si_{100-x}Ge_x$ 溶湯を作製し、その溶解後の冷却速度を $50K/sec \sim 200K/sec$ と急冷して試料用基板を作製し、結晶組織をEPMAで観察した。x=5の場合のGeのみを観察したEPMA写真を図1Aに、x=10の場合を図2Aに示すごとく、写真の黒いところは添加元素を含むがほとんどがSiであり、Siが主体となるSiリッチ相であって、写真の白いところが添加元素Geのリッチ相であり、Siリッチ相の粒界にGeのリッチ相が分散あるいは多く形成された組織であることが分かる。

【0015】

また、上記 $\text{Si}_{100-x}\text{Ge}_x$ 溶湯にはPを添加していたが、このPのみを観察したところ、EPMA写真を図1B、図2Bに示すごとく、白いところがドーブしたPの存在箇所を示し、上述した図1A、図2AのGeリッチ相が形成されたSiリッチ相の粒界と同位置にPが偏析した組織であることが分かる。

【0016】

一方、上記 $\text{Si}_{100-x}\text{Ge}_x$ 溶湯で $x=15$ の場合のGeのみを観察したEPMA写真を図3Aに、Pのみを観察した結果を図3Bに示すように、組織全体がSiとGeが固溶した合金相となっており、この発明による熱電変換材料の組織とは全く異なることが明らかである。

【0017】

要するに、この発明による熱電変換材料の組織は、Siのみまたは添加元素を含むがほとんどがSiであるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界にGe,C,Snの1種以上あるいはさらに添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織である。なお、Siリッチ相のサイズは冷却速度で異なるが、 $10\sim 500\mu\text{m}$ 程度である。

【0018】

また、CやSnあるいはPやBの添加元素の結晶粒界析出状況とキャリアー濃度との関係を調査した結果、添加量から得られるキャリアー濃度と実測キャリアー濃度はほぼ一致することを確認した。また、Siリッチ相の粒界に4族元素と前記添加元素のリッチ相が形成された組織によって、結晶粒界に添加元素を凝集させ、キャリアーによる電気伝導が大きく、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られること、さらに最も重要なことは熱伝導率が $50\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下と低減できることを確認した。

【0019】

この発明の熱電変換材料において、Ge,C,Snの1種以上が5原子%未満では熱伝導率が大きいため、高い性能指数は得られず、また、10原子%を超えると熱伝導率は若干低下するが、同時に粒内のSiリッチ相にも4族元素が拡散し、固溶するため、Siの高いゼーベック係数が低下し、性能指数を低下させる原因となる。よって、Si以外の4族元素の含有は5～10原子%の範囲とする。

【0020】

この発明において、3-5族化合物半導体あるいは2-6族化合物半導体を添加するのは、材料のキャリアー濃度を変えず熱伝導率の低下を目的としており、1原子%未満では目的の効果が得られず、10原子%を超えて添加しても熱伝導率の低下がほとんどないため、1~10原子%の添加が望ましい。

【0021】

この発明において、SiをP型半導体またはN型半導体となすための添加元素は、所要範囲内のキャリアー濃度で熱伝導率を低下させると同時に、高いゼーベック係数を得るために添加するものである。熱電変換材料の用途を考慮すると、熱源、使用箇所や形態、扱う電流、電圧の大小などの用途に応じて、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率のいずれの特性に重点を置くかで変わるが、選択元素の添加量によりキャリアー濃度を選定できる。従って、添加元素はいずれの元素でもよく、1種以上を0.001原子%~20原子%の範囲で含有させるとよい。

【0022】

P型半導体となすための添加元素としては、Aグループ(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 $M_1$  ( $M_1$ :Y,Mo,Zr)の各群から選択する1種又は2種以上が望ましい。

【0023】

N型半導体となすための添加元素は、Bグループ(N,P,As,Sb,Bi,0,S,Se,Te)、遷移金属元素 $M_2$  ( $M_2$ :Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os, Ir, Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE(RE:La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群から選択する1種又は2種以上が望ましい。

【0024】

この発明において、3族元素と5族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリアー濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (M/m^3)$ に制御することにより、キャリアー濃度を変えずにフォノンの散乱を大きくしてやることが可能で、熱伝導率を低下させることが可能である。また、3族元素を5族元素より0.3~5原子%多く含有させるとp型半導体が得られ、5族元素を3族元素より0.3~5原子%多く含有させるとn型半導体を得られる。

【0025】

この発明によるSi基熱電変換材料は、Si系溶解材を冷却して上述の組織を得るが、溶解方法としては、アーク溶解法、高周波溶解法が量産に最適で好ましい。また、Si系溶解材の冷却速度は、後述する添加元素の種類や組合せ、添加量など、さらには採用する冷却方法並びに得られる鑄塊、薄板、基板、リボンなどの形態によって、適宜選定される。

【0026】

この発明において、冷却方法としては、鑄塊のまま冷却する方法、あるいは引き上げながら冷却する方法、例えば、公知の単結晶シリコンを得るためのチョクラスキー(CZ)法、フローティングゾーン(FZ)法を利用して、多結晶シリコンが得られる条件で引き上げ、冷却する方法が採用できる。CZ法、FZ法は引き上げた鑄塊棒より所要厚みの基板を多数製造できるため、熱電変換素子用のSi系基板の製造法として最適である。また、ゾーンレベリング(ZL)法にて製造することも可能である。

【0027】

さらに、Si系溶解材を浅いプレートに流し込み冷却してより薄板を作製する方法や、公知のメルトクエンチ法などのロール冷却法を利用して、所要厚みの薄板が得られるよう冷却速度を制御するなど、いずれの方法であっても採用できる。

【0028】

例えば、Si系溶解材を浅いプレートに流し込み冷却したり、プレートを水冷したり冷やし金を当てたりする方法の場合、例えば、50K/sec以上の冷却速度で冷却させることが適当で、これにより結晶粒径は数100 $\mu\text{m}$ 以下に抑えられ、高いゼーベック係数が得られる。好ましい冷却速度は、50K/sec $\sim$ 500K/secであり、平均結晶粒径を10 $\mu\text{m}$  $\sim$ 500 $\mu\text{m}$ にすることが可能である。

【0029】

この発明によるSi基熱電変換材料は、焼結体であっても、Siリッチ相の粒界にGeなどの添加元素のリッチ相が分散、形成された組織は、焼結時に原料粉末粒子内の固溶している添加元素の偏析が起こり形成されるものであり、また焼結用粉末自体の結晶組織を同様組織としておくことも有効で、これは溶製後の冷却速度

の制御によって得られ、急冷により結晶粒径は比較的小さく抑えられ、結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が起こり、これによって高い電気伝導率にもかかわらず、高いゼーベック係数を示す材料、粉末が得られ、さらにこの粉末を用いて焼結することにより、焼結時の添加元素の偏析がより容易にかつ有効になり、高いゼーベック係数を示す焼結体のSi系熱電変換材料が得られる。

## 【0030】

焼結体用の原料粉末の製造方法は、前記の種々溶解方法による材料を粉砕して製造することが可能である。また、SiまたはSi系粉末を得るため、メルトクエンチなどのロール冷却法にてリボンを製造して粉末化したり、ガスアトマイズなどの噴霧法などの方法で直接粉末を得ることができ、いずれも結晶粒径を1~50  $\mu\text{m}$ と微細にでき、熱伝導率を低下させることが可能である。

## 【0031】

さらには、純Si原料あるいは所要組成となしたSi系溶解原料を、アーク溶解法、高周波溶解法にて溶解し、鑄造した鑄塊、薄板を粉砕して得られた所要粒度のSiまたはSi系粉末粒の表面に不足する添加元素を付着させておき、これを焼結することが可能である。

## 【0032】

Si粉末またはSiに添加元素を含有したSi粉末の表面に添加元素をコーティングする方法は、公知の蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法、放電プラズマ処理法、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理法などいずれの成長、成膜、固着、付着手段も採用でき、さらにメカノフュージョン処理にてSi粉末の表面に添加元素を埋めこむ方法も採用できる。

## 【0033】

熱電変換素子を作製するには、上述の種々組成の熱電変換材料を用いてp型とn型半導体を作製し、これをPN接合して所要形状の素子に形成する。例えば、粉末冶金的に所要形状に一体化成形したp型とn型一对の半導体を焼結し、直接PN接合して作製することができる。また、p型とn型半導体のバルクをCu, Ag, Al, 銀ろう等の金属材料でPN接合して作製することができる。

## 【0034】

## 【実施例】

## 実施例1

p型のSi基熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と4族元素(Ge,C,Sn)と3族元素を表1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、 $10 \phi \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれゼーバック係数(S)、ホール係数(キャリアー濃度(n)と電気抵抗率( $\rho$ )を含む)、熱伝導率( $\kappa$ )を測定した。

## 【0035】

ゼーバック係数は高温部と低温部の温度差を $6^\circ\text{C}$ に設定し、高温部と低温部の平均温度が $200^\circ\text{C}$ でのP型半導体の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差( $6^\circ\text{C}$ )で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、 $200^\circ\text{C}$ で0.4Tの交流磁場をかけて行い、キャリアー濃度と同時に4端子法で電気抵抗率の測定を行った。さらに、熱伝導率はレーザーフラッシュ法により $200^\circ\text{C}$ で行った。

## 【0036】

得られた測定値と、性能指数( $Z=S^2/\rho \kappa$ )を表1、表2に示す。なお、比較材としてSi-Ge合金(Ge30at%)、Geを添加しないSiの測定値を記載した。

## 【0037】

## 実施例2

N型のSi基熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と4族元素(Ge,C,Sn)と5族元素を表2に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、 $10 \phi \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工した。

## 【0038】

それぞれゼーバック係数(S)、ホール係数(キャリアー濃度(n)と電気抵抗率( $\rho$ )を含む)、熱伝導率( $\kappa$ )を実施例1と同様に測定した。得られた測定値と、性能指数( $Z=S^2/\rho \kappa$ )を表3、表4に示す。なお、比較材としてSi-Ge合金(Ge30at%)、Geを添加しないSiの測定値を記載した。

## 【0039】

## 実施例3

p型およびn型のSi基熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と4族元素(Ge, C, Sn)と3-5化合物半導体(GaP, GsP)または2-6化合物半導体(ZnS)およびドーパントである2又は3族もしくは5又は6族元素を表3に示すように配合した後、300mm HgのArガス雰囲気中で高周波溶解炉で溶解した。

## 【0040】

得られたインゴットを $5 \times 5 \times 5$ mm、 $10 \times 10 \times 2$ mm、 $10 \phi \times 2$ mmの形状に切断加工し、それぞれゼーベッタ係数(S)、ホール係数(キャリアー濃度(n)と電気抵抗率( $\rho$ )を含む)、熱伝導率( $\kappa$ )を測定した。得られた測定値と、性能指数( $Z = S^2 / \rho \kappa$ )を表5、表6に示す。なお、比較材として3-5又は2-6化合物半導体を添加しないSi-Ge合金(Ge6.5at%)の測定値を記載した。

## 【0041】

【表1】

|             | No. | 母体 | 添加元素 |              | 添加元素 |              | キャリアー濃度<br>n(M/m <sup>3</sup> ) |
|-------------|-----|----|------|--------------|------|--------------|---------------------------------|
|             |     |    | 元素名  | 添加量<br>(at%) | 元素名  | 添加量<br>(at%) |                                 |
| 実<br>施<br>例 | 1   | Si | Ge   | 5            | B    | 0.3          | $1.82 \times 10^{+20}$          |
|             | 2   | Si | Ge   | 6.5          | B    | 0.3          | $1.78 \times 10^{+20}$          |
|             | 3   | Si | Ge   | 8            | Al   | 0.3          | $1.65 \times 10^{+20}$          |
|             | 4   | Si | Ge   | 10           | B    | 0.3          | $1.68 \times 10^{+20}$          |
|             | 5   | Si | Ge   | 10           | B+Al | 3+5          | $4.71 \times 10^{+20}$          |
|             | 6   | Si | C    | 6.5          | B    | 0.3          | $1.72 \times 10^{+20}$          |
|             | 7   | Si | C    | 8            | Al   | 0.3          | $1.77 \times 10^{+20}$          |
|             | 8   | Si | Sn   | 6.5          | B    | 0.3          | $1.62 \times 10^{+20}$          |
| 比<br>較<br>例 | 9   | Si | Ge   | 3            | B    | 0.3          | $1.90 \times 10^{+20}$          |
|             | 10  | Si | Ge   | 12           | B    | 0.3          | $1.65 \times 10^{+20}$          |
|             | 11  | Si | Ge   | 20           | B    | 0.3          | $1.54 \times 10^{+20}$          |
|             | 12  | Si | Ge   | 30           | B    | 0.3          | $1.59 \times 10^{+20}$          |
|             | 13  | Si | -    | -            | B    | 0.3          | $2.00 \times 10^{+20}$          |

【0042】

【表2】

|             | No. | 熱電特性               |                                |                               |                      |
|-------------|-----|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
|             |     | ゼーベック係数<br>S(mV/K) | 電気抵抗<br>$\rho(\Omega \cdot m)$ | 熱伝導率<br>$\kappa(W/m \cdot K)$ | 性能指数<br>(/K)         |
| 実<br>施<br>例 | 1   | 0.30               | $7.70 \times 10^{-6}$          | 8.2                           | $1.4 \times 10^{-3}$ |
|             | 2   | 0.32               | $7.90 \times 10^{-6}$          | 7.6                           | $1.7 \times 10^{-3}$ |
|             | 3   | 0.34               | $8.10 \times 10^{-6}$          | 7.2                           | $2.0 \times 10^{-3}$ |
|             | 4   | 0.33               | $8.30 \times 10^{-6}$          | 6.8                           | $1.9 \times 10^{-3}$ |
|             | 5   | 0.20               | $4.20 \times 10^{-6}$          | 5.3                           | $1.8 \times 10^{-3}$ |
|             | 6   | 0.27               | $6.90 \times 10^{-6}$          | 10.0                          | $1.1 \times 10^{-3}$ |
|             | 7   | 0.26               | $7.40 \times 10^{-6}$          | 8.5                           | $1.1 \times 10^{-3}$ |
|             | 8   | 0.29               | $8.20 \times 10^{-6}$          | 10.9                          | $9.4 \times 10^{-4}$ |
| 比<br>較<br>例 | 9   | 0.29               | $7.60 \times 10^{-6}$          | 14.0                          | $7.9 \times 10^{-4}$ |
|             | 10  | 0.26               | $9.40 \times 10^{-6}$          | 6.8                           | $1.0 \times 10^{-3}$ |
|             | 11  | 0.24               | $9.90 \times 10^{-6}$          | 6.6                           | $8.8 \times 10^{-4}$ |
|             | 12  | 0.22               | $8.70 \times 10^{-6}$          | 6.3                           | $8.8 \times 10^{-4}$ |
|             | 13  | 0.33               | $7.30 \times 10^{-6}$          | 65.0                          | $2.3 \times 10^{-4}$ |

【0043】

【表3】

|             | No. | 母体 | 添加元素 |              | 添加元素 |              | キャリアー濃度<br>n(M/m <sup>3</sup> ) |
|-------------|-----|----|------|--------------|------|--------------|---------------------------------|
|             |     |    | 元素名  | 添加量<br>(at%) | 元素名  | 添加量<br>(at%) |                                 |
| 実<br>施<br>例 | 21  | Si | Ge   | 5            | P    | 1.0          | 1.92×10+20                      |
|             | 22  | Si | Ge   | 6.5          | P    | 1.0          | 1.84×10+20                      |
|             | 23  | Si | Ge   | 8            | As   | 1.0          | 1.69×10+20                      |
|             | 24  | Si | Ge   | 10           | P    | 1.0          | 1.73×10+20                      |
|             | 25  | Si | Ge   | 10           | P+Sb | 3.0+5.0      | 4.01×10+20                      |
|             | 26  | Si | C    | 6.5          | P    | 1.0          | 1.85×10+20                      |
|             | 27  | Si | C    | 8            | Bi   | 1.0          | 1.76×10+20                      |
|             | 28  | Si | Sn   | 6.5          | P    | 1.0          | 1.82×10+20                      |
| 比<br>較<br>例 | 29  | Si | Ge   | 3            | P    | 1.0          | 1.98×10+20                      |
|             | 30  | Si | Ge   | 12           | P    | 1.0          | 1.67×10+20                      |
|             | 31  | Si | Ge   | 20           | P    | 1.0          | 1.61×10+20                      |
|             | 32  | Si | Ge   | 30           | P    | 1.0          | 1.62×10+20                      |
|             | 33  | Si | -    | -            | P    | 1.0          | 2.08×10+20                      |

【0044】

【表4】

|             | No. | 熱電特性               |                                     |   |                     |
|-------------|-----|--------------------|-------------------------------------|---|---------------------|
|             |     | ゼーベック係数<br>S(mV/K) | 電気抵抗<br>$\rho(\Omega\cdot\text{m})$ | 熱伝導率<br>$\kappa(\text{W/m}\cdot\text{K})$ | 性能指数<br>(/K)        |
| 実<br>施<br>例 | 21  | -0.31              | $7.90\times 10^{-6}$                | 9.3                                       | $1.3\times 10^{-4}$ |
|             | 22  | -0.34              | $8.20\times 10^{-6}$                | 8.2                                       | $1.7\times 10^{-3}$ |
|             | 23  | -0.37              | $8.40\times 10^{-6}$                | 7.5                                       | $2.2\times 10^{-3}$ |
|             | 24  | -0.35              | $8.60\times 10^{-6}$                | 7.0                                       | $2.0\times 10^{-3}$ |
|             | 25  | -0.24              | $3.90\times 10^{-6}$                | 6.3                                       | $2.3\times 10^{-3}$ |
|             | 26  | -0.29              | $7.20\times 10^{-6}$                | 10.6                                      | $1.1\times 10^{-3}$ |
|             | 27  | -0.30              | $7.70\times 10^{-6}$                | 8.8                                       | $1.3\times 10^{-3}$ |
|             | 28  | -0.31              | $8.20\times 10^{-6}$                | 11.2                                      | $1.0\times 10^{-3}$ |
| 比<br>較<br>例 | 29  | -0.31              | $7.90\times 10^{-6}$                | 13.2                                      | $9.2\times 10^{-4}$ |
|             | 30  | -0.27              | $1.02\times 10^{-5}$                | 6.9                                       | $1.0\times 10^{-3}$ |
|             | 31  | -0.25              | $1.04\times 10^{-5}$                | 6.7                                       | $9.0\times 10^{-4}$ |
|             | 32  | -0.24              | $9.00\times 10^{-6}$                | 6.5                                       | $9.8\times 10^{-4}$ |
|             | 33  | -0.35              | $7.80\times 10^{-6}$                | 58.0                                      | $2.7\times 10^{-4}$ |

【0045】

【表5】

|     | No. | 母体 | 添加元素 |          | 添加元素 |          | 添加元素 |          | キャリアー濃度<br>n(M/m <sup>3</sup> ) |
|-----|-----|----|------|----------|------|----------|------|----------|---------------------------------|
|     |     |    | 元素名  | 添加量(at%) | 元素名  | 添加量(at%) | 元素名  | 添加量(at%) |                                 |
| 実施例 | 41  | Si | Ge   | 6.5      | GaP  | 3.0      | B    | 0.6      | $1.87 \times 10^{+20}$          |
|     | 42  | Si | Ge   | 6.5      | GaP  | 3.0      | P    | 1.0      | $2.01 \times 10^{+20}$          |
|     | 43  | Si | Ge   | 6.5      | GsP  | 5.0      | B    | 0.6      | $1.84 \times 10^{+20}$          |
|     | 44  | Si | Ge   | 6.5      | GaP  | 5.0      | P    | 1.0      | $2.03 \times 10^{+20}$          |
|     | 45  | Si | Ge   | 6.5      | GaAs | 3.0      | Al   | 0.6      | $1.85 \times 10^{+20}$          |
|     | 46  | Si | Ge   | 6.5      | GaAs | 3.0      | As   | 1.0      | $1.99 \times 10^{+20}$          |
|     | 47  | Si | Ge   | 6.5      | ZnS  | 3.0      | Be   | 0.3      | $1.79 \times 10^{+20}$          |
|     | 48  | Si | Ge   | 6.5      | ZnS  | 3.0      | S    | 1.0      | $1.96 \times 10^{+20}$          |
| 比較例 | 49  | Si | Ge   | 6.5      | -    | -        | B    | 0.3      | $1.79 \times 10^{+20}$          |
|     | 50  | Si | Ge   | 6.5      | -    | -        | P    | 1.0      | $1.86 \times 10^{+20}$          |

【0046】

【表6】

|     | No. | 熱電特性               |                                     |   |                     |
|-----|-----|--------------------|-------------------------------------|---|---------------------|
|     |     | ゼーベック係数<br>S(mV/K) | 電気抵抗<br>$\rho(\Omega\cdot\text{m})$ | 熱伝導率<br>$\kappa(\text{W/m}\cdot\text{K})$ | 性能指数<br>(/K)        |
| 実施例 | 41  | 0.36               | $8.40\times 10^{-6}$                | 7.2                                       | $2.1\times 10^{-3}$ |
|     | 42  | -0.36              | $7.20\times 10^{-6}$                | 7.9                                       | $2.3\times 10^{-3}$ |
|     | 43  | 0.37               | $8.80\times 10^{-6}$                | 6.9                                       | $2.3\times 10^{-3}$ |
|     | 44  | -0.38              | $6.90\times 10^{-6}$                | 7.6                                       | $2.8\times 10^{-3}$ |
|     | 45  | 0.34               | $8.80\times 10^{-5}$                | 7.5                                       | $1.8\times 10^{-3}$ |
|     | 46  | -0.35              | $7.30\times 10^{-6}$                | 7.8                                       | $2.2\times 10^{-3}$ |
|     | 47  | 0.39               | $9.30\times 10^{-6}$                | 7.4                                       | $2.2\times 10^{-3}$ |
|     | 48  | -0.38              | $7.70\times 10^{-6}$                | 7.9                                       | $2.4\times 10^{-3}$ |
| 比較例 | 49  | 0.32               | $7.90\times 10^{-6}$                | 7.6                                       | $1.7\times 10^{-3}$ |
|     | 50  | -0.34              | $8.20\times 10^{-6}$                | 8.2                                       | $1.7\times 10^{-3}$ |

【0047】

## 【発明の効果】

この発明による熱電変換材料は、実施例に明らかなように、ゼーベック係数が $\pm 2.0\sim 4.0\times 10^{-4}\text{V/K}$ であり、新規なSi基熱電変換材料が本来有するゼーベック係数を低下させることなく、材料の熱伝導率を $50\kappa(\text{W/m}\cdot\text{K})$ 以下に大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

この発明による熱電変換材料の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Ge(5原子%添加)の偏折、Bは添加元素Pの偏折を示す。

## 【図2】

この発明による熱電変換材料の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Ge(10原子%添加)の偏折、Bは添加元素Pの偏折を示す。

【図3】

比較例の熱電変換材料の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Ge(15原子%添加)の偏折、Bは添加元素Pの偏折を示す。

【書類名】 図面

【図1】

A

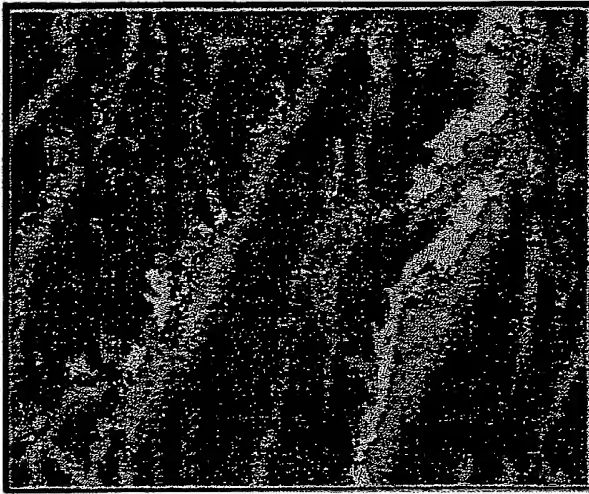


B

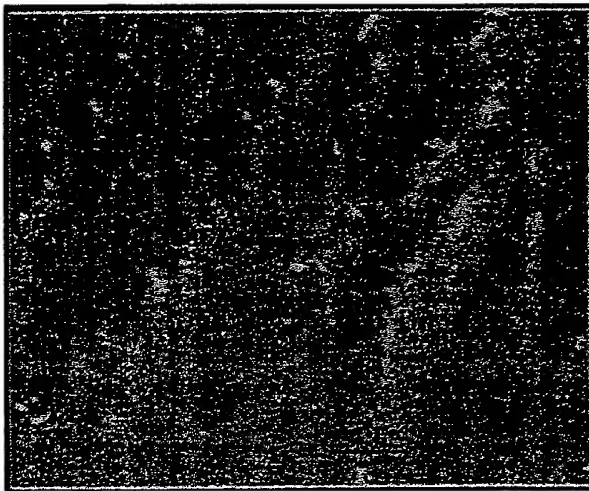


【図2】

A

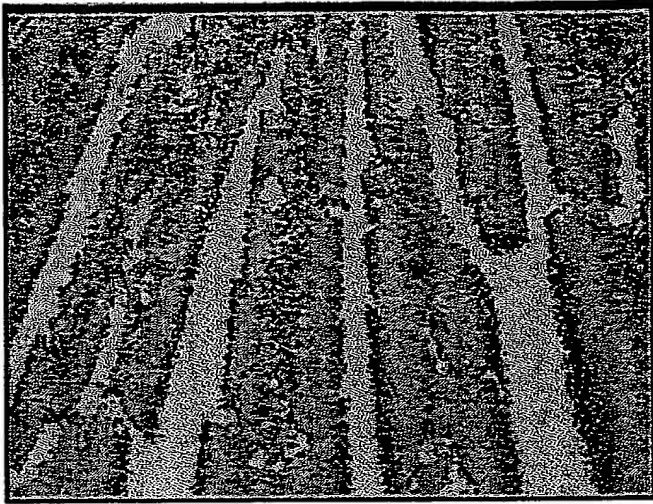


B

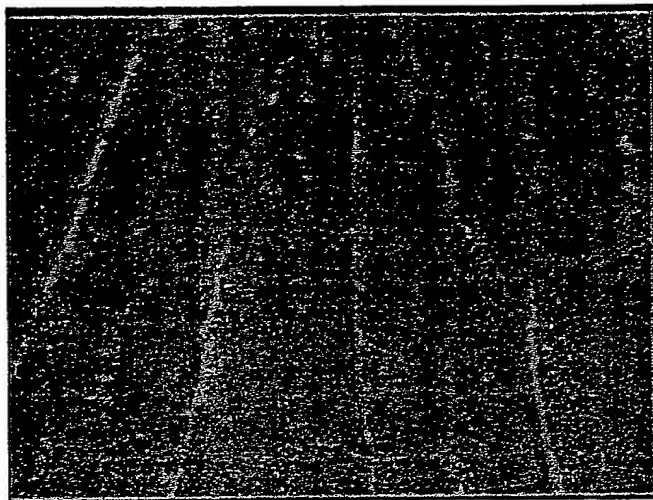


【図3】

A



B



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Si基熱電変換材料のゼーベック係数、電気伝導率を低下させることなく、材料の熱伝導率を大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できるSi基熱電変換材料並びに熱電変換素子の提供。

【解決手段】 Si基熱電変換材料にC,Ge,Snを添加することにより、Si基材料中のキャリアー濃度を変化させずに熱伝導率を大幅に低下させることができ、また熱伝導率を下げるには添加量が5～10原子%が最適で、4族元素並びにp型半導体またはn型半導体となすために添加した添加元素が、多結晶Siの粒界部に析出した構造を持つことにより、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ で、熱伝導率が $50 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下のP型またはN型半導体が得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月13日         |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 |
| 氏 名      | 住友特殊金属株式会社          |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**